

## XP-002210693

AN - 1990-196109 [26]

A - [001] 014 02& 032 040 06- 075 106 141 15- 18- 229 307 308 310 42& 44&  
476 506 509 551 567 57& 575 597 602 623 627 654 672 721

AP - JP19880280347 19881108

CPY - ASAH

DC - A23 A85 L03

DR - 1550-U 5085-U

FS - CPI

IC - C08L77/00 ; C09C1/48

KS - 0009 0037 0038 0060 0205 0218 0224 0226 1283 2217 2218 2220 2545 2551  
2629 2655 2661 2737 2829 3300

MC - A05-F01B1 A07-A03C A07-A04E A08-M03 A08-M09A A08-M09B A08-R03 A08-R06B  
A09-A03 A09-A05 L03-A02E

PA - (ASAH ) ASahi CHEM IND CO LTD

PN - JP2127467 A 19900516 DW199026 000pp

PR - JP19880280347 19881108

XA - C1990-084843

XIC - C08L-077/00 ; C09C-001/48

AB - J02127467 Moulding material is prepd. by adding 0.01-0.5 pts.wt. of higher fatty acid metal salt to 100 pts.wt. of compsn. comprising 22-74 wt.% of polyamide, 15-50 wt.% of inorganic filler contg. Ca silicate as a major component, 3-8 wt.% of conductive carbon black having BET surface area of at least 1,000 m<sup>2</sup>/g and DBP oil absorption amt. of at least 450 ml/100g, and 8-20 wt.% of rubber-like elastic body contg. acid unhydride gp.

- USE/ADVANTAGE - The material has good mechanical strength, good surface appearance and good conductivity. The material can be used for exterior parts or housings of cars and electric and electronic appliances. (6pp Dwg.No.0/0)

IW - POLYAMIDE RESIN MOULD MATERIAL MECHANICAL STRENGTH CONTAIN HIGH FATTY ACID METAL SALT RUBBER ELASTIC COMPONENT

IKW - POLYAMIDE RESIN MOULD MATERIAL MECHANICAL STRENGTH CONTAIN HIGH FATTY ACID METAL SALT RUBBER ELASTIC COMPONENT

NC - 001

OPD - 1988-11-08

ORD - 1990-05-16

PAW - (ASAH ) ASahi CHEM IND CO LTD

TI - Polyamide resin moulding material with good mechanical strength - contains higher fatty acid metal salt and rubber-like elastic component

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-127467

⑤Int. Cl.<sup>5</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑬公開 平成2年(1990)5月16日  
 C 08 L 77/00 LQR A 7038-4J  
 KKQ C 7038-4J  
 KKT B 7038-4J  
 KKV D 7038-4J  
 PBE 7038-4J  
 // C 09 C 1/48  
 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭発明の名称 ポリアミド樹脂成形材料

⑯特 願 昭63-280347

⑰出 願 昭63(1988)11月8日

⑱発明者 村上 敦史 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内  
 ⑲発明者 矢ヶ部 貞行 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内  
 ⑳出願人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号  
 ㉑代理人 弁理士 野崎 鏡也

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ポリアミド樹脂成形材料

## 2. 特許請求の範囲

1. (1) ポリアミド 22~74重量%  
 (2) ケイ酸カルシウムを主成分とする無機充填剤 15~50重量%  
 (3) BET表面積 > 1.000m<sup>2</sup>/g,  
 DBP吸油量 > 450ml/100gを有する導電性カーボンブラック 3~8重量%  
 (4) 酸無水物基を有するゴム状弾性体 8~20重量%

からなる組成物 100重量部に対して、高級脂肪酸金属塩を0.01~0.5重量部を配合してなるポリアミド樹脂成形材料。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、優れた強度、剛性等の機械的性質、表面外観及び良好な導電性を備えたポリアミド樹

脂成形材料に関する。

〔従来の技術〕

高い電気抵抗を有し、絶縁体であるポリアミドに導電性を付与する方法の1つとして、導電性カーボンブラックを配合する方法が知られている。この方法ではその配合量によってポリアミドに任意に電気抵抗値を設定できる。

しかし、この方法には導電性カーボンブラックを配合することによって元来ポリアミドが有していた優れた特性、例えば強度や耐衝撃強度が著しく低下し、且つ溶解粘度が上昇するため成形加工性が悪化し、表面外観が不良になるといった欠点があり、実用には適さないという問題点がある。そこで、ポリアミド/カーボンブラック系の耐衝撃強度を改良するため、特開昭58-93756号公報では変性エチレン共重合体の配合が提案されている。しかしこの方法にも強度や剛性の低下が大きく、ポリアミドの特性を充分保持しているとは言えず、その実用途を限定してしまっている。

更にポリアミドの剛性・強度を向上させる方法

の1つとして、無機充填材を配合する方法も知られている。例えば特開昭61-69864号公報では、ポリアミドと特定の特性を有する導電性カーボンブラックからなる系に、有機シランで処理した珪酸塩充填材を配合することによって良好な機械的性質を示す導電性ポリアミド成形材料が得られると記載されている。しかし、このような組成においては、電気抵抗が高く、所望の電気抵抗を得るのに多量の導電性カーボンブラックを配合しなければならないという矛盾がある。又、そのため成形加工性や表面外観も劣ることになる。

このように優れた機械的特性、表面外観、及び良好な導電性を兼ね備えたポリアミド樹脂成形材料は今だ知られておらず、現在にいたるも実用化されていないのである。

[本発明が解決しようとする課題]

そこで本発明者らは、優れた機械的特性及び表面外観、並びに良好な導電性を兼ね備えたポリアミド樹脂成形材料を得べく、鋭意検討を重ねた結果、ポリアミド/特定の無機充填材/特定の導

料を提供するものである。

本発明に使用されるポリアミドは、ジアミンとジカルボン酸あるいは $\omega$ -アミノ酸又は $\omega$ -ラクタムから、各々公知の方法により製造できる。具体的には、ポリアミド6/6、ポリアミド6/10、ポリアミド6/12、ポリアミド4/6、ポリアミド6/6とポリアミド6/Tの共重合体、ポリアミド6、ポリアミド11、ポリアミド12等であり、これらの混合物又は共重合体であってもよい。特に強度・剛性に優れたポリアミド6/6、ポリアミド4/6、ポリアミド6/6とポリアミド6/Tの共重合体、ポリアミド6が好ましい。

本成形材料中のポリアミドの配合量は他の組成分の配合量から決定され、22~74重量%である。又、好ましくは35~74重量%である。22重量%以下では押出性、成形加工性が困難となり実用的でない。

本発明に使用される無機充填材は、ケイ酸カルシウムをその主成分とするものである。具体的な例の1つとしてウォラストナイトがある。ポリア

電性カーボンブラック/特定のゴム状弾性体からなる組成物に高級脂肪酸金属塩、即ち金属セッケンを所定量添加することで、優れた機械的特性及び表面外観を損わずに電気抵抗が大幅に低下することを見出し本発明に至った。

[課題を解決するための手段]

即ち本発明は、

- (1) ポリアミド 22~74重量%
- (2) ケイ酸カルシウムを主成分とする無機充填剤 15~50重量%
- (3) BET表面積  $> 1,000\text{m}^2/\text{g}$ ,  
DBP吸油量  $> 450\text{ml}/100\text{g}$  を有する導電性カーボンブラック 3~8重量%
- (4) 酸無水物基を有するゴム状弾性体 8~20重量%

からなる組成物 100重量部に対して、高級脂肪酸金属塩(金属セッケン)を0.01~0.5重量部を配合してなるポリアミド樹脂成形材料に関するものであり、優れた機械的特性及び表面外観、並びに良好な導電性を兼ね備えたポリアミド樹脂成形材

ミドとの接着性を向上させ、優れた機械的特性を得るためにはアミノシランやエポキシシラン等の有機シランカップリング剤で処理したグレードを使用することが特に好ましい。他の無機充填材としては、ケイ酸マグネシウムを主成分とするタルク、ケイ酸アルミニウムを主成分とする焼成カオリン等が知られているが、これらは射出成形時、成形片のゲート部の外観不良が生じ易く、成形条件を限定してしまい、実用上問題になる。

該無機充填材の配合量としては、15~50重量%であり、好ましくは20~35重量%である。15重量%未満では補強効果が充分でなく剛性が低いばかりか本発明で使用される導電性カーボンブラックを同量配合しても、電気抵抗が下がらず、所望の導電性を得るには、多量のカーボンブラックを配合しなければならない。一方50重量%を越えると、溶融粘性が上昇して、押出性、成形加工性、表面外観が不良になる。

本発明で使用される導電性カーボンブラックはBET表面積  $> 1,000\text{m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量  $>$

450 ml / 100 g なる特性を有する多孔度の大きなカーボンブラックである。このようなカーボンブラックを使用することで、少量の配合で導電性を付与でき、機械的性質、表面外観の保持に有効である。上記条件を満足する導電性カーボンブラックとして、ケッチェンブラック EC-DJ 600 (ライオン㈱製、BET 表面積 1,270 m<sup>2</sup>/g, DBP 吸油量 495 ml / 100 g, 多孔度 81.9%) が市販されている。配合量としては 3~8 重量% であり、好ましくは 3~6 重量% である。3 重量% 未満では、上記の導電性カーボンブラックを使用しても電気抵抗が下がらず、良好な導電性は付与できない。8 重量% を越えると押出作業性が著しく低下する。

本発明で使用されるゴム状弾性体は、耐衝撃強度の改良のために配合されるが、酸無水物基を含有させることでその効果は大きくなる。酸無水物基以外の官能基としては、アイオノマーに代表されるカルボン酸金属塩基やカルボン酸エステル基等も知られているが、本発明における配合では、

主に導電性付与助剤として作用することが見出された。その作用効果については必ずしも明確ではないが、該金属セッケンが乳化剤として働くことによってカーボンブラックの分散性が向上する作用、更にイオン結合即ち静電相互作用に基づく電気伝導性の補助的作用であると考えている。配合量としては、前述の成分からなる組成物 100 重量部に対して、0.01~0.5 重量部である。0.01 重量部未満では、十分に電気抵抗が下がらず、良好な導電性が付与されない。又 0.5 重量部を越えると、成形片表面に浮き出て表面外観不良となる。

本発明の成形材料は、常用の単軸あるいは二軸押出機を用い、熔融混練して製造することができる。製造方法については、特に限定するものではないが、導電性カーボンブラックの配合においては、他の成分特に無機充填材が、既に熔融混練された後で配合されるのが好ましい。

具体的な例として、予めポリアミド/無機充填材を熔融混練して造粒する。次にこのペレット/導電性カーボンブラック/ゴム状弾性体/金属

耐衝撃強度の改良度合は小さく、かつ耐衝撃強度のばらつきが大きい。本発明で使用するゴム状弾性体の具体例としては、エチレン・ブテン-1 共重合体、エチレン・プロピレン共重合体、スチレン・ブタジエンブロック共重合体、及びその部分水素添加共重合体等の無水マレイン酸変性体である。該ゴム弾性体の配合量としては 8~20 重量% である。8 重量% 以下では、耐衝撃強度の改良が充分でなく、20 重量% を越えると、強度・剛性の低下が大きく好ましくない。

本発明に使用される高級脂肪酸金属塩 (金属セッケン) は、特に限定されるものではないが、炭素数 14 から 32 の脂肪酸が主成分として好ましく、イオン化傾向の高い金属が好ましい。具体例として、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸亜鉛等が掲げられる。通常、これらの金属セッケン類は、ポリアミド樹脂には滑剤として使用されることが知られているが、本発明の成形材料においては、滑剤としての働きもさることながら、

セッケンを熔融混練する方法が掲げられる。この方法では、導電性カーボンブラックが均一に混練でき、押出生産性が安定する。

本発明のポリアミド樹脂成形材料は、本発明の目的とする特性を損わない範囲において、ガラス繊維、熱安定剤、可塑剤、他の樹脂、難燃剤を配合することができる。

#### [実施例]

以下、実施例により本発明を更に説明するが、これらの実施例によって本発明は限定されない。

実施例、比較例を実施するに当たり、各組成分として以下のものを使用した。

#### (1) ポリアミド

ポリアミド 6/6 … 旭化成工業㈱製、レオナ 1300

ポリアミド 6 … 旭化成工業㈱製、レオナ 2300

#### (2) 無機充填材

ウォラストナイト … 林化成㈱製、CHC 62N 10  
(アミノシラン処理グレード)

焼成カオリン………エンゲルハード社製,  
 トランスリンク 445  
 (アミノシラン処理グレード)

## (3) 導電性カーボンブラック

CB - 1 ……ライオン製, ケッチェン  
 ブラック EC - DJ 600  
 CB - 2 ……同上, ケッチェンブラック  
 EC (BET 表面積 800  
 $\text{m}^2/\text{g}$ , DBP 吸油量 360  
 $\text{ml}/100\text{g}$ , 多孔度 66.3%)

## (4) ゴム状弾性体

M - 1 ……旭化成工業株, タフテック  
 M - 1943 100重量部に対し  
 て、無水マレイン酸 (和光  
 純薬工業株製) 2.6重量部、  
 パーヘキサ25B (日本油脂  
 株製) 0.2重量部を混合し  
 て、池貝鉄工製 PCM30二  
 軸押出機を用いて、230℃  
 で熔融混練し、造粒した。

次にこのペレット17重量%  
 とタフテック H - 1052 (旭  
 化成工業株製) 83重量%を  
 池貝鉄工製 PCM30二軸押  
 出機を用いて、230℃で溶  
 融混練し、造粒したゴム状  
 弾性体。

M - 2 ……旭化成工業株, タフテック  
 M - 1913

M - 3 ……三井ポリケミカル株製,  
 ハイミラン1706

## (5) 金属セッケン

St - Ca ……三共有機合成株製, ステア  
 リン酸カルシウム

St - K ……キシダ化学株製, ステア  
 リン酸カリウム

St - Zn ……堺化学株製, ステアリン酸  
 亜鉛

KI ……日本天然瓦斯興業株製,  
 ヨウ化カリウム

本発明の範囲内と範囲外の一連の組成物を調製した。調製方法は、まずポリアミドと無機充填材をベント式単軸押出機を用いて熔融混練して造粒する。次にこのペレットと他の組成成分を第1表に示すような組成で混合し、ベント式二軸押出機 (池貝鉄工 (製), PCM45II) を用いて熔融混練し、造粒した。次いでこれらのペレットを射出成形して、試験片を得、以下の方法に従って物性を測定した。

## (1) 表面電気抵抗

130×130×3mmの平板の中央部を40×40mmに切削して、東亜電波工業社製 SM - 10E 型極超絶縁計を用いて、測定電圧 100VDC で測定した。

## (2) アイソット衝撃強度

ASTM D256 に従って測定した。

## (3) 曲げ弾性率

ASTM D790 に従って測定した。

## (4) 表面外観

130×130×3mmの平板を成形し、肉眼で判定した。

## 実施例 (1)~(4)

第1表に示すように、本発明の範囲内の成形材料は、優れた剛性、耐衝撃性、表面外観と良好な導電性を兼ね備えていることがわかる。

## 比較例 (1)~(3)

無機充填材が本発明範囲外の配合量では、押出性が困難になる、剛性が低いといった欠点が見られる。また、ケイ酸カルシウムを主成分とするウォラストナイトの代わりに、ケイ酸アルミニウムを主成分とする焼成カオリンを使用するとゲート付近の外観が不良になる。

## 比較例 (4)~(6)

本発明範囲外の特性を有する導電性カーボンブラック (ケッチェンブラック EC) では、電気抵抗が下がらない。又、本発明範囲外の配合量では電気抵抗が下がらない、押出困難になるといった欠点が見られることがわかる。

## 比較例 (7)

本発明範囲外のゴム状弾性体、すなわち酸無水物基の代わりにカルボン酸金属塩基、カルボン酸

エステル基を有するゴム状弾性体を配合するとアイゾット衝撃強度が低く、且つばらつきも大きいことがわかる。

#### 比較例(8)～(9)

ステアリン酸カルシウムを配合しないと電気抵抗が下がり、又本発明範囲以上の配合量では外観不良になることがわかる。

#### 実施例(1)、(5)、(6)、比較例(8)、(10)

第2表に示すように、本発明範囲内の組成物は、比較例(8)との比較から良好な導電性を示すことがわかる。更に、比較例(10)に示すように、本発明範囲外の金属イオン化合物を添加しても、導電性向上効果はわずかであることがわかる。

#### [発明の効果]

本発明のポリアミド樹脂成形材料は、優れた機械的性質、表面外観と良好な導電性を兼ね備えており、実用的な成形材料である。

従って、本発明の成形材料は自動車分野、電気・電子分野において、導電性や帯電防止性が要求される外装部品やハウジング等に好適である。

第 1 表

単 位			実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	
項 目			(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
ポ リ	レ オ ナ 1300	wt%	51	51	49		34	35	61	61		61	51	61	61
アミド	レ オ ナ 2300			10	9	49	6				49		10		
カーボン	ケッチェンブラック		4	4	4	4	4	4	4		2	9	4	4	4
	EC-DJ800														
ブラック	ケッチェンブラック									4					
	EC														
無 機	ウォラストナイト		24	24	30	36	55	-		24	36	19	24	24	24
充填材	煖 成 カ オ リ ン								24						
エラス	M - 1		11		11	11	11	11	11	11	11	11		11	11
	M - 2			11											
	M - 3											11			
S i - C a		phr	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1			0.6
物 性	表面電気抵抗	Ω	<10 <sup>6</sup>	<10 <sup>6</sup>	<10 <sup>6</sup>	7.8×10 <sup>6</sup>	押 出 困 難	3.1×10 <sup>11</sup>	2.8×10 <sup>8</sup>	1.5×10 <sup>12</sup>	2.0×10 <sup>11</sup>	押 出 困 難	<10 <sup>6</sup>	9.9×10 <sup>8</sup>	<10 <sup>6</sup>
	アイゾット衝撃強度 (ノッチ付) ①	kgcm/cm	4 (0.3)	6 (1.0)	4 (0.2)	4 (0.4)		4 (0.7)	3 (0.4)	4 (0.1)	5 (1.0)		2 (2.3)	3 (0.4)	3 (0.2)
	曲 げ 弾 性 率	kg/cm <sup>2</sup>	33,000	33,000	33,000	40,000		26,000	35,000	36,000	38,000		37,000	37,000	35,000
	表 面 外 観	-	良好	良好	良好	良好		良好	ゲート部 に模様	良好	良好		良好	良好	良好

① ( ) はR値

第 2 表

		実施例 (1)	実 施 例 (5)	実施例 (6)	比較例 (8)	比 較 例 (10)
レ オ ナ 1300	wt%	61	←	←	←	←
ケッチェンブラック		4	←	←	←	←
EC DJ600						
ウォラストナイト		24	←	←	←	←
エラストマーM-1		11	←	←	←	←
金 属 セ ッ ケ ン	phr	St-Ca 0.1	St-K 0.1	St-Zn 0.1	—	(K1) 0.1
表 面 電 気 抵 抗	$\Omega$	$<10^6$	$3 \times 10^6$	$<10^6$	$9.9 \times 10^8$	$2 \times 10^8$